

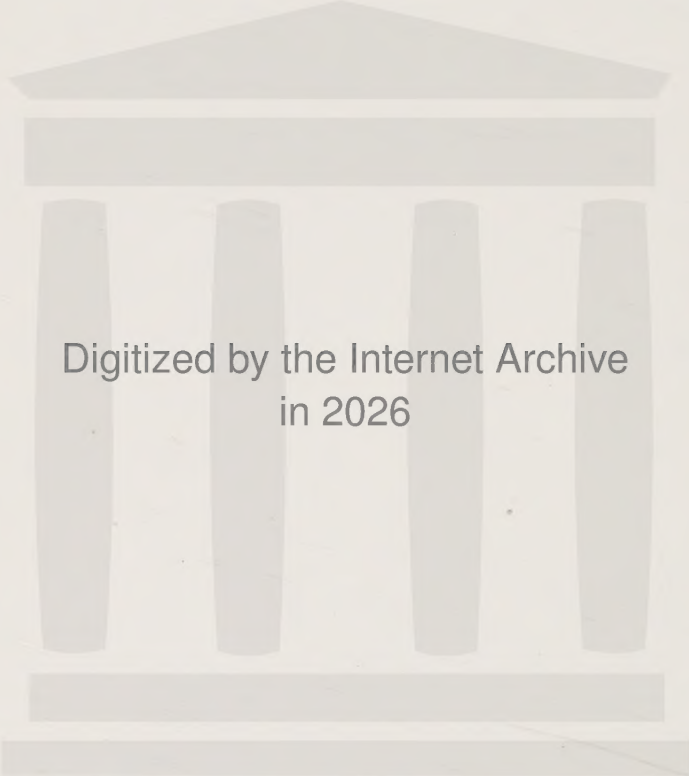
**Zur Kenntnis der Reaktionsweisen
einiger Metall-Nitrosyl-Komplexe
mit Alkalicyanid**

von

Hermann Schindler

aus Herzogenaurach

1960



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546302_0009

Zur Kenntnis der Reaktionsweisen einiger Metall-Nitrosyl-Komplexe mit Alkalicyanid

Der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
zur
Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt von
Hermann Schindler
aus Herzogenaurach

Als Dissertation genehmigt
von der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Erlangen-Nürnberg



Tag der mündlichen Prüfung: 5. Februar 1968

Dekan: Universitätsprofessor Dr. W. Haupt

1. Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. H. Behrens
2. Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. K. Brodersen.

Meinen lieben Eltern
und meiner lieben Frau

Inhaltsverzeichnis

<u>Allgemeiner Teil</u>	Seite
I) Bindungsverhältnisse im NO-Molekül und in Nitrosylverbindungen	1
II) Reaktionen des Nitrosylkations mit flüssigem NH_3	4
III) Reaktionen von Nitrosylkomplexen mit flüssigem NH_3	5
IV) Reaktionen von $\text{CoNO}(\text{CO})_3$ und $\text{Fe}(\text{NO})_2(\text{CO})_2$ mit Alkalicyanid in flüssigem NH_3	7
1) Darstellung und Eigenschaften von $\text{K}[\text{CoNO}(\text{CO})_2\text{CN}]$, $\text{K}_2[\text{CoNO}(\text{CO})(\text{CN})_2]$ und $\text{K}_3[\text{CoNO}(\text{CN})_3]$	8
2) Darstellung und Eigenschaften von $\text{K}_2[\text{Fe}(\text{NO})_2(\text{CN})_2]$...	11
3) Diskussion der IR-Spektren der CN^- -substituierten Kobalt- und Eisennitrosylcarbonyle	12
V) Reaktionen von $\text{Mn}(\text{NO})_3\text{CO}$ und $\text{MnNO}(\text{CO})_4$ mit Alkalicyanid in flüssigem NH_3	20
1) Darstellung, Eigenschaften und IR-Spektren von <u>cis-</u> und <u>trans</u> - $\text{K}_4[\text{Mn}(\text{NO})_2(\text{CN})_2]_2$	20
2) Darstellung, Eigenschaften und IR-Spektren von $\text{K}_3[\text{Mn}(\text{NO})_2(\text{CN})_2]$	28
3) Umsetzung von $\text{MnNO}(\text{CO})_4$ mit Alkalicyanid in flüssigem NH_3	32
VII) Das Verhalten von $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{MoNO}(\text{CO})_2$ und $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{NiNO}$ gegenüber N- und P-Liganden bzw. KCN	34
VIII) Versuche zur Darstellung neuer Nitrosyl-Verbindungen des Chroms	39
<u>Beschreibung der Versuche</u>	43
<u>Zusammenfassung</u>	52

Allgemeiner Teil

I) Bindungsverhältnisse im NO-Molekül und in Nitrosylverbindungen

Das isolierte Stickstoffmonoxidmolekül NO besitzt eine Struktur, die als Resonanzform der beiden Grenzzustände

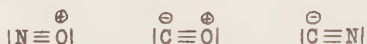


beschrieben werden kann. Der experimentell ermittelte Abstand N-O mit 1,151 Å besitzt einen Wert zwischen der N-O-Zweifach- und Dreifachbindung. Berechnungen ergaben einen Bindungsgrad von 2,31, der auch experimentell durch die Analyse der Hyperfeinstruktur ¹⁾ ²⁾ der EMR-Spektren bewiesen wird. Nach diesen Auswertungen liegt zu 65 % Grenzstruktur (I) und nur zu 35 % Grenzstruktur (II) vor. Im Einklang damit steht die Tatsache, daß sich im NO-Molekül ein Elektron im antibindenden p-Orbital befindet.

1) G.C.Dousmanis, Phys. Rev. 97, 967 (1955).

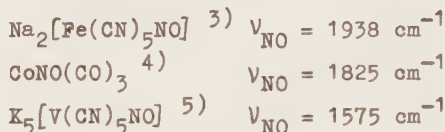
2) M.Mizushima, Phys. Rev. 105, 1262 (1957).

Die Struktur des Nitrosylkations NO^+ , das z.B. in den salzartigen Verbindungen NOHSO_4 , NOClO_4 oder NOBF_4 vorliegt, ist ebenfalls in jeder Hinsicht gesichert. NO^+ ist bekanntlich isoelektronisch mit dem CO-Molekül und dem CN^- -Ion:



Über die Natur der Metall-Stickstoffbindung in den verschiedenen Metallnitrosylkomplexen besteht jedoch noch Unklarheit.

Dies ist insbesondere darauf zurückzuführen, daß die N-O-Valenzfrequenzen verschiedener Metallnitrosylkomplexe in einem sehr weiten Bereich, nämlich zwischen ca. 1900 cm^{-1} und 1517 cm^{-1} auftreten, wie aus der folgenden Aufstellung hervorgeht:



Darüber hinaus sind auch Metall-NO-Komplexe bekannt, in denen die N-O-Valenzfrequenzen im Bereich von 1195 cm^{-1} bis 1045 cm^{-1} liegen, was z.B. in der Verbindung $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}]^{2+}$ der Fall ist, die grundsätzlich mit der

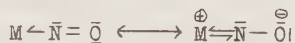
3) E.F.G.Herington und W.Kynaston, J.Chem.Soc. (London) 1955, 3555.

4) W.Beck, Chem. Ber. 94, 1216 (1961).

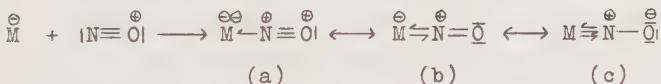
5) W.P.Griffith, J.Lewis und G.Wilkinson, J.Chem.Soc. (London) 1955, 872, 1632, 1775; 1961, 775.

entsprechenden Chloroverbindung $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ verglichen werden kann.

Solche NO-Metallkomplexe dürften sich vom NO^- -Ion ableiten, für das die folgenden beiden mesomeren Grenzstrukturen in Frage kommen:



In den Nitrosylkomplexen, die sich vom NO^+ -Ion ableiten, kommt eine Bindung des Stickstoffs mit dem Metallatom zunächst durch eine σ -Bindung zustande (a), die gleichbedeutend mit einer negativen Aufladung des Metallatoms ist. Durch die Ausbildung einer $d_{\pi}-p_{\pi}$ -Bindung versucht sich das Metallatom von dieser negativen Aufladung zu entlasten (b). Durch den Eintritt noch stärker negativ geladener Liganden in den Komplex, wie z.B. CN^- , ist die Ausbildung einer weiteren $d_{\pi}-p_{\pi}$ -Bindung vom Metall zum Stickstoff möglich (c):



Diese mesomeren Formen sind selbstverständlich als Grenzstrukturen aufzufassen; die wahren Bindungsverhältnisse liegen zwischen diesen, und sind bestimmt durch den Charakter und die Wertigkeit des Zentralatoms M, sowie durch die Natur der weiteren vorhandenen Liganden. 6)

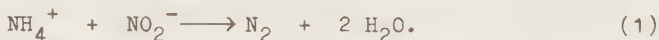
6) K.Nakamoto, "Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds", John Wiley and Sons, New York, 1963, S. 182.

Diese Resonanzstrukturen erklären auch den relativ weiten Bereich der N-O-Valenzfrequenzen im IR-Spektrum. Je mehr sich die Bindungsverhältnisse der Form (c) nähern, um so mehr ist die N-O-Valenzschwingung nach langen Wellen verschoben. Das Kobaltnitrosylcarbonyl $\text{CoNO}(\text{CO})_3$ mit seiner Absorption bei 1825 cm^{-1} kann weitgehend mit Grenzformel (b) beschrieben werden.

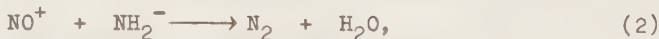
II) Reaktionen des Nitrosylkations in flüssigem Ammoniak

Auf Grund dieser IR-spektroskopischen Befunde kann man daher annehmen, daß Metallnitrosylkomplexe, deren N-O-Valenzfrequenzen bei kurzen Wellen liegen, sich in chemischer Hinsicht ähnlich verhalten dürften wie das reine NO^+ -Kation, wie es z.B. in der ionogenen Nitrosylschwefelsäure vorliegt.

Es ist bekannt, daß Stickstoff der Oxydationsstufe +3 mit Stickstoff der Oxydationsstufe -3 bei erhöhter Temperatur zu elementarem Stickstoff symproportioniert, wie dies z.B. beim Zerfall des Ammoniumnitrits NH_4NO_2 oberhalb ca. 60° der Fall ist:

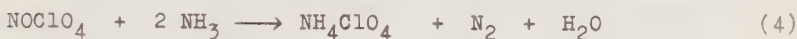
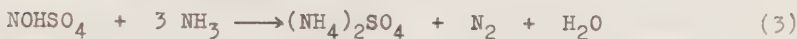


Es ist daher auch zu erwarten, daß das NO^+ -Kation mit flüssigem NH_3 gemäß,



ebenfalls der Symproportionierung unterliegt.

Hiernach müßten sich also aus 1 Mol einer Nitrosylver-
bindung bei der Umsetzung mit flüssigem NH_3 1 Mol N_2
bilden. Wie diesbezügliche Versuche gezeigt haben, setzen
sich tatsächlich NOHSO_4 und NOClO_4 mit flüssigem NH_3
im Sinne obiger Gleichung um, wobei stets 1 Mol N_2 /Mol NOHSO_4
bzw. NOClO_4 freigesetzt wird:



Diese Reaktionen werden zweckmäßig kurz oberhalb des
Schmelzpunktes des Ammoniaks (-78°) eingeleitet und
bei Raumtemperatur zu Ende geführt. Auch NOBr vermag
mit flüssigem NH_3 unter N_2 -Entwicklung zu reagieren,
wobei allerdings bei niedriger Temperatur NH_4NO_2 ent-
steht, das sich bei Temperaturerhöhung unter N_2 -Ent-
wicklung zersetzt.

III) Reaktionen von Nitrosylkomplexen mit flüssigem Ammoniak

Da einige der im Folgenden beschriebenen Substitutionen
an Nitrosylkomplexen in flüssigem NH_3 durchgeführt werden,
war ihre Reaktion mit dem Lösungsmittel allein von grund-
legender Bedeutung.

Wie oben dargelegt, zeigt das Dinatrium-pentacyanonitro-
syulferrat $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ im IR-Spektrum eine N-O-Valenz-
absorptionsbande bei 1938 cm^{-1} . Von den bekannten Metall-
nitrosylkomplexen kommt diese Absorption derjenigen des

reinen NO^+ -Kations am nächsten. Tatsächlich reagiert der NO^+ -Ligand dieses Komplexes analog dem NO^+ -Ion mit flüssigem NH_3 bereits bei -78° nach,



unter N_2 -Entwicklung (1 Mol/Mol $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$). 7)

Es muß jedoch betont werden, daß $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ der einzige bekannte Komplex ist, dessen Nitrosylgruppe als NO^+ leicht auf diese Weise mit NH_3 unter N_2 -Bildung symproportioniert.

Bezüglich der Reaktion der NO-Gruppe in allen anderen Komplexen, wie z.B. $\text{CoNO}(\text{CO})_3$, läßt sich die Möglichkeit diskutieren, daß diese als NO^- -Ion abgespalten wird, der Dimerisierung zu $\text{N}_2\text{O}_2^{2-}$ unterliegt und dann sekundär unter N_2 -Bildung weiterreagiert. Auf diese Weise wird verständlich, daß bei quantitativen Untersuchungen nur maximal $1/2$ Mol N_2 /Mol NO-Komplex gefunden wird. Der Austritt von nach Grenzformel (b) (S. 3) vorgebildetem $[\bar{\text{N}}=\bar{\text{O}}]^\ominus$ hat naturgemäß eine Oxydation des zentralen Metallatoms zur Folge: Im Falle der Reaktion des $\text{CoNO}(\text{CO})_3$ mit flüssigem NH_3 können neben $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ und CO die Oxydationsprodukte Co^{2+} , CO_3^{2-} und Harnstoff nachgewiesen werden.

7) nach nicht veröffentlichten Versuchen von K.Lutz, Universität Erlangen-Nürnberg.

IV) Reaktionen von $\text{CoNO}(\text{CO})_3$ und $\text{Fe}(\text{NO})_2(\text{CO})_2$ mit
Alkalicyanid in flüssigem Ammoniak

Mit der Frage der Substituierbarkeit von CO-Gruppen im $\text{CoNO}(\text{CO})_3$ und $\text{Fe}(\text{NO})_2(\text{CO})_2$, speziell durch N-Liganden, wie Pyridin und 1.10. Phenanthrolin, haben sich bereits vor mehr als 30 Jahren Hieber und Anderson ⁸⁾ befaßt. Malatesta und Araneo ⁹⁾ sowie Hieber und Thalhofer ¹⁰⁾ haben diese Versuche später auf Phosphin-, Arsin- und Stibinliganden ausgedehnt. In neuester Zeit wurden solche Substitutionsreaktionen von Hieber und Ellermann ¹¹⁾ unter anderen Gesichtspunkten wiederholt und frühere Ergebnisse teilweise berichtigt bzw. ergänzt. Wie aus den vorliegenden Untersuchungen hervorgeht, lassen sich im $\text{Fe}(\text{NO})_2(\text{CO})_2$ sämtliche CO-Gruppen durch die oben genannten ein- und zweizähligen N- und P-Liganden substituieren, während im $\text{CoNO}(\text{CO})_3$ maximal nur zwei CO-Moleküle auf direktem Wege ersetzt werden können. Verwendet man dagegen mehrzählige Phosphinliganden, wie z.B. $\text{C}(\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_4$, so gelingt der vollständige Ersatz sämtlicher CO-Gruppen auch im $\text{CoNO}(\text{CO})_3$. ¹²⁾

8) W.Hieber und J.St.Anderson, Z.anorg.allg.Chem 211, 132 (1933).

9) L.Malatesta und A.Araneo, J.Chem.Soc. (London) 1957, 3803.

10) W.Hieber und A.Thalhofer, Angew. Chem. 68, 679 (1956).

11) W.Hieber und J.Ellermann, Chem. Ber. 96, 1643 (1963).

12) J.Ellermann und K.Dorn, Z. Naturforschg. 20b, 920 (1965).

Verbindungen vom Typ CoNOCl_3 sind im übrigen auch auf einem grundsätzlich anderen Wege, nämlich durch Schmelzen des dimeren Kobaltnitrosylchlorids $(\text{Co}(\text{NO})_2\text{Cl})_2$ mit verschiedenen Phosphinliganden des Typs PR_3 ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$, C_2H_5 , OC_6H_5 und OC_2H_5) zugänglich. ¹³⁾

Nach IR-spektroskopischen Untersuchungen von Beck und Lottes ¹⁴⁾ liegt das NO in den Nitrosylcarbonylen $\text{CoNO}(\text{CO})_3$ und $\text{Fe}(\text{NO})_2(\text{CO})_2$ wie auch in deren Substitutionsprodukten als koordinativ gebundenes NO^+ vor.

1) Darstellung und Eigenschaften von $\text{K}[\text{CoNO}(\text{CO})_2\text{CN}]$, $\text{K}_2[\text{CoNO}(\text{CO})(\text{CN})_2]$ und $\text{K}_3[\text{CoNO}(\text{CN})_3]$

Im Anschluß an die genannten Substitutionsversuche an $\text{CoNO}(\text{CO})_3$ und $\text{Fe}(\text{NO})_2(\text{CO})_2$ erschien es von Interesse, solche Versuche auch auf das mit CO und NO^+ isoelektronische CN^- auszudehnen.

Nast und Rohmer ¹⁵⁾ erhielten Kalium-nitrosyldicarbonylcyanokobaltat $\text{K}[\text{CoNO}(\text{CO})_2\text{CN}]$ durch Umsetzung von $\text{CoNO}(\text{CO})_3$ mit KCN in Methanol unter Entweichen von 1 Mol CO/Mol $\text{CoNO}(\text{CO})_3$. Wegen der großen Zersetzlichkeit dieser Verbindung waren die Analysenwerte jedoch ungenau, IR-Daten liegen nicht vor.

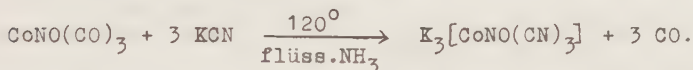
13) W.Hieber und K.Heinicke, Z.anorg.allg.Chem. 316, 305 (1962).

14) W.Beck und K.H.Lottes, Chem. Ber. 98, 2657 (1965).

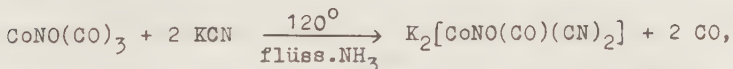
15) R.Nast und M.Rohmer, Z. anorg. allg. Chem. 285, 271 (1956).

Nachdem das flüssige NH_3 als Reaktionsmedium für die präparative Darstellung verschiedener Carbonylcyanometallate speziell der 6. Nebengruppe, infolge seiner geringen Protonenaktivität besonders geeignet ist, lag es nahe, Substitutionsversuche an Nitrosylcarbonylen mit KCN in das Ammonosystem zu übertragen, zumal letzteres in diesem Lösungsmittel ausgezeichnet löslich ist und darin nicht solvolysiert wird.

Bringt man $\text{CoNO}(\text{CO})_3$ mit überschüssigem KCN in flüssigem NH_3 bei 120° zur Reaktion, so werden sämtliche drei CO-Moleküle durch CN^- ersetzt; dabei wird in quantitativer Ausbeute Trikalium-nitrosyltricyanokobaltat gebildet:



$\text{K}_3[\text{CoNO}(\text{CN})_3]$ bildet tiefdunkelrote bis violette Kristalle, die nicht nur in flüssigem NH_3 , sondern auch in sämtlichen gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich sind. Von Wasser wird die Verbindung spontan zersetzt. Bei höheren CO-Drucken, d.h. wenn das entbundene CO nicht entfernt wird, bildet sich bevorzugt Dikalium-nitrosylcarbonyldicyanokobaltat,



wobei genau 2 Mol CO/Mol $\text{CoNO}(\text{CO})_3$ freigesetzt werden.

Wie weit $K_3[CoNO(CN)_3]$ oder $K_2[CoNO(CO)(CN)_2]$ gebildet wird, ist eine Frage des CO-Druckes und hängt somit von der eingewogenen Menge $CoNO(CO)_3$ und der Größe des Reaktionsgefäßes ab.

Die dunkelrotbraune Dicyanoverbindung $K_2[CoNO(CO)(CN)_2]$ ist präparativ leichter zugänglich, wenn man $CoNO(CO)_3$ und KCN in flüssigem NH_3 im Molverhältnis 1:2 bei 60° zur Reaktion bringt. Im Gegensatz zur Tricyanoverbindung ist $K_2[CoNO(CO)(CN)_2]$ in polaren Lösungsmitteln, wie THF, Äther, Aceton usw. gut löslich. Hierbei fällt auf, daß sich das jeweilige Lösungsmittel auch im Hochvakuum bei höheren Temperaturen nicht mehr vollkommen entfernen läßt. Dagegen kann man die Verbindung aus flüssigem NH_3 ohne weiteres umkristallisieren.

Setzt man $CoNO(CO)_3$ mit KCN im Molverhältnis 1:1 bei 60° in flüssigem NH_3 um, so ist nach,



auch Kalium-nitrosyldicarbonylcyanokobaltat erhältlich. Die verhältnismäßig instabile ziegelrote Verbindung, die IR-spektroskopisch prinzipiell gesichert werden konnte, zersetzt sich besonders bei Anwesenheit von Feuchtigkeit unter CO-Disproportionierung nach:



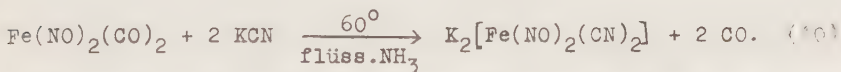
Diese Zersetzung ist für die Monocyanoverbindung charak-

teristisch und läßt sich IR-spektroskopisch leicht nachweisen, weil nach kurzer Zeit anstelle der für $K[CoNO(CO)_2CN]$ charakteristischen C-O- und C-N-Absorptionen die entsprechenden Frequenzen von $CoNO(CO)_3$ und $K_2[CoNO(CO)(CN)_2]$ erscheinen.

Die diamagnetischen Substitutionsverbindungen $K_3[CoNO(CN)_3]$, $K_2[CoNO(CO)(CN)_2]$ und $K[CoNO(CO)_2CN]$ sind äußerst luftempfindlich, jedoch mit Ausnahme von $K[CoNO(CO)_2CN]$ wesentlich stabiler als $CoNO(CO)_3$.

2) Darstellung und Eigenschaften von $K_2[Fe(NO)_2(CN)_2]$

Setzt man $Fe(NO)_2(CO)_2$ mit KCN im Molverhältnis 1:2 bei 60° in flüssigem NH_3 um, so ist auch hier die Substitution sämtlicher CO-Gruppen durch CN^- möglich:



Das dunkelgrüne Dikalium-dinitrosyldicyanoferrat ist in flüssigem NH_3 im Gegensatz zu $K_3[CoNO(CN)_3]$ leicht löslich, so daß man zur Reindarstellung von $K_2[Fe(NO)_2(CN)_2]$ wegen der besonders starken Löslichkeit von KCN unbedingt genau stöchiometrische Mengen gemäß Gleichung (10) einsetzen muß. Die diamagnetische, äußerst luftempfindliche, sonst aber recht stabile Verbindung ist ferner in den meisten polaren Solventien wie THF, Alkohol, Aceton usw. löslich;

Wasser zersetzt $K_2[Fe(NO)_2(CN)_2]$ alsbald.

Das Monosubstitutionsprodukt $K[Fe(NO)_2(CO)CN]$, noch wesentlich unbeständiger als $K[CoNO(CO)_2CN]$, ist nicht mehr isolierbar.

3) Diskussion der IR-Spektren der CN^- -substituierten Kobalt- und Eisennitrosylcarbonyle

Nach McDowell, Horrocks, jr. und Yates¹⁶⁾ liegt in dem Neutralkomplex $CoNO(CO)_3$ C_{3v} -Struktur vor. Durch den Eintritt von 1 oder 2 Cyano-resten wird die Symmetrie des Moleküls erniedrigt (Punktgruppe C_s); damit werden sämtliche 21 Grundschrwingungen IR-aktiv. In Übereinstimmung mit der pseudotetraedrischen Anordnung der vier Liganden um das Kobaltatom (sp^3 -Hybrid) zeigt das IR-Spektrum von $K[CoNO(CO)_2CN]$ eine intensive Absorption, die der N-O-Valenzschwingung (A') zuzuordnen ist, eine C-N-Bande der Rasse A' , sowie zwei C-O-Valenzfrequenzen ($A' + A''$). Im Spektrum von $K_2[CoNO(CO)(CN)_2]$ beobachtet man erwartungsgemäß eine N-O-Absorption (A'), zwei C-N-Absorptionsbanden der Rassen A' und A'' , entsprechend den symmetrischen und asymmetrischen C-N-Valenzfrequenzen, sowie eine C-O-Absorption der Rasse A' . Werden schließlich sämtliche CO-Liganden durch CN^- ersetzt, so wird

16) R.S.McDowell, W.D.Horrocks, jr. und J.T.Yates, J. chem. Physics 34, 530 (1961).

die Symmetrie des Anions $[\text{CoNO}(\text{CN})_3]^{3-}$ wieder erhöht (Punktgruppe C_{3v}). Im IR-Spektrum von $\text{K}_3[\text{CoNO}(\text{CN})_3]$ erscheinen demnach eine intensive N-O-Absorption (A_1) und zwei C-N-Valenzschwingungen ($A_1 + E$). Dabei erscheint die längerwellige E-Bande deutlich intensitätsstärker als die kürzerwellige total-symmetrische A_1 -Schwingung. ¹⁷⁾

Unter diesem Gesichtspunkt wurde auch die Zuordnung getroffen.

Tab. 1 IR-Frequenzen von Nitrosylcarbonyl- und Nitrosylcyano-
verbindungen des Kobalts und Eisens (in cm^{-1})

Verbindung	Phase	$\nu_{\text{N-O}}$	$\nu_{\text{C-N}}$	$\nu_{\text{C-O}}$
$\text{CoNO}(\text{CO})_3$	Gas	1822 sst(A_1)		2108 st(A_1) 2047 sst(E)
$\text{K}[\text{CoNO}(\text{CO})_2\text{CN}]$	fest/ KBr	1728 sst(A')	2097 m(A')	2030 st-sst(A') 1963 sst(A'')
$\text{K}_2[\text{CoNO}(\text{CO})(\text{CN})_2]$	fest/ KBr	1645 sst(A')	2070 st-sst(A') 2061 sst(A'')	1903 sst(A'')
$\text{K}_3[\text{CoNO}(\text{CN})_3]$	fest/ KBr	1485 sst(A_1)	2048,5 st(A_1) 2023 sst (E)	
$\text{Fe}(\text{NO})_2(\text{CO})_2$	Lsg. Cyclo- hexan	1811,2 st(A_1) 1768,8 sst(B_2)		2083,5 st(A_1) 2035,1 sst(B_1)
$\text{K}_2[\text{Fe}(\text{NO})_2(\text{CN})_2]$	fest/ KBr	1659 st (A_1) 1584 sst(B_2)	2089 st-sst(A_1) 2082 sst(B_1)	

17) M.A.El-Sayed und H.D.Kaes, J. molecular Spectroscopy 5
310 (1962); Inorg. Chem. 2, 158 (1963).

Besonders bemerkenswert ist in den betreffenden Substitutionsverbindungen die Abstufung der Verschiebung der einzelnen N-O-, C-N- und C-O-Valenzfrequenzen nach langen Wellen, wie ein Vergleich in Tab. 1 (S. 13) zum Ausdruck bringt. Die Verschiebung der Banden nach langen Wellen erklärt sich durch die schrittweise Verdrängung der CO-Moleküle durch die CN^- -Liganden, wobei die formale negative Aufladung des Metallatoms jedes Mal erhöht wird, entsprechend einer Zunahme der dativen π -Rückbindung. Da das NO^+ -Kation infolge seiner positiven Ladung als besonders guter π -Acceptor fungiert und sich die negative Aufladung des Kobaltatoms, insbesondere im $\text{K}_3[\text{CoNO}(\text{CN})_3]$, praktisch nur auf die eine NO-Gruppe verteilt, ist der Rückkopplungseffekt in der Co-N-O-Bindung in diesem Falle besonders groß.

Interessant ist auch ein IR-Vergleich zwischen den isoelektronischen Verbindungen $[\text{NiNO}(\text{CN})_3]^{2-}$ ¹⁸⁾ und $[\text{CoNO}(\text{CN})_3]^{3-}$ (Tab. 1, S. 13): In der Kobaltverbindung sind sowohl die N-O- als auch die C-N-Valenzschwingungen infolge der höheren negativen Aufladung des Metallatoms beträchtlich nach langen Wellen verschoben.

Die oben (Gleichung (9), S. 10) erwähnte Disproportionierung von $\text{K}[\text{CoNO}(\text{CO})_2\text{CN}]$ in $\text{CoNO}(\text{CO})_3$ und $\text{K}_2[\text{CoNO}(\text{CO})(\text{CN})_2]$ läßt sich IR-spektroskopisch recht gut

18) R.Nast und E.Proeschel, Z. anorg. allg. Chem. 256, 145 (1948).

verfolgen: In dem Maße, wie die charakteristischen Banden (Tab. 1, S. 13) von $K[CoNO(CO)_2CN]$ verschwinden, treten diejenigen von $CoNO(CO)_3$ und $K_2[CoNO(CO)(CN)_2]$ auf.

In Übereinstimmung mit der Punktgruppe C_{2v} zeigt das IR-Spektrum der in KBr vermessenen Verbindung $K_2[Fe(NO)_2(CN)_2]$ zwei N-O-Absorptionen ($A_1 + B_2$) sowie zwei C-N-Valenzfrequenzen ($A_1 + B_1$). Dabei werden die kürzerwelligen, intensitätsschwächeren N-O- bzw. C-N-Banden den symmetrischen Valenzschwingungen zugeordnet. Damit ergeben sich, wie bei der Berechnung der Kraftkonstanten gezeigt wird, für die Wechselwirkungskonstanten der N-O- bzw. C-N-Valenzschwingungen positive Werte.

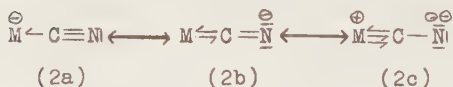
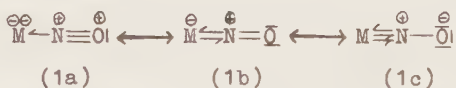
Erwartungsgemäß liegen die N-O- und C-N-Absorptionen von $K_2[Fe(NO)_2(CN)_2]$ bei kürzeren Wellen als diejenigen von $K_3[CoNO(CN)_3]$, da das Eisen durch die zwei CN^- -Liganden formal nur 2fach negativ aufgeladen ist und sich die d-Elektronen des Zentralatoms, die die Metall-Ligand-Rückgabebindung bewirken, praktisch auf zwei koordinationsgebundene NO^+ -Kationen verteilen.

Es erschien daher sinnvoll, die Kraftkonstanten von $K_3[CoNO(CN)_3]$ und von $K_2[Fe(NO)_2(CN)_2]$ zu berechnen, um sie mit denjenigen von $CoNO(CO)_3$ bzw. $Fe(NO)_2(CN)_2$ zu vergleichen. Aus den berechneten Kraftkonstanten wurden mit den von Siebert¹⁹⁾ angegebenen Beziehungen die NO- und CN-Bindungsgrade (N) abgeschätzt und mit den Werte

19) H.Siebert, Z. anorg. allg. Chem. 273, 170 (1953).

von $\text{CoNO}(\text{CO})_3$ und $\text{Fe}(\text{NO})_2(\text{CO})_2$ ²⁰⁾ bzw. von NO^+ , CN^- und CO ²¹⁾ verglichen.

Wie die Ergebnisse in Tab. 2 (S. 17) zeigen, ist bei $\text{K}_3[\text{CoNO}(\text{CN})_3]$ infolge der negativen Aufladung des Co-Atoms ein deutliches Absinken sowohl der N-O- als auch der C-N-Kraftkonstanten zu ersehen. Somit lässt sich für die N-O-Bindung im $\text{K}_3[\text{CoNO}(\text{CN})_3]$ eine $1\frac{1}{2}$ -fach-Bindung, für die C-N-Bindung eine $2\frac{1}{2}$ -fach-Bindung diskutieren. Von den möglichen mesomeren Grenzformeln kommen daher den Strukturen (1b) und (1c) sowie (2a) und (2b) etwa gleiche Bedeutung zu, wenn auch die Formel (2a) - im Einklang mit den verminderten π -Elektronen-Acceptoreigenschaften des CN^- gegenüber dem CO - erhöhtes Gewicht besitzt.



20) W. Beck, Chem. Ber. 94, 1214 (1961).

21) Die Werte für die Kraftkonstanten und Bindungsgrade von NO^+ bzw. CO wurden der Arbeit von H.Siebert ¹⁹⁾ entnommen; das IR-Spektrum des KCN wurde von G.E.Leroi und W.Klemperer, J. chem. Physics 35, 774 (1961), im gasförmigen Zustand vermessen. Die in Tab. 2 (S. 17) angegebenen Werte für ν_{CN} und f_{CN} entstammen dieser Arbeit.

Tab. 2. Vergleichende Übersicht der N-O-, C-N- und C-O-Kraftkonstanten (mdyn Å⁻¹) und der abgeschätzten Bindungsgrade von Nitrosylcarbonyl- bzw. Nitrosylcyanoverbindungen des Kobalts und Eisens sowie der Liganden NO⁺, CN⁻ und CO.

Bindung	$\nu_{\text{NO}} [\text{cm}^{-1}]$	$\nu_{\text{CN}} [\text{cm}^{-1}]$	$\nu_{\text{CO}} [\text{cm}^{-1}]$	f_{NO}	f_{CN}	f_{CO}	$f_{\text{No-no}}$	$f_{\text{W-CM}}$	$f_{\text{No-CM}}$	N ^o		N ^{CN}		N ^{CO}	
										a)	b)	a)	b)	a)	b)
CoNO(CO) ₃	1822(A ₁)		2108(A ₁) 2047(E)	~14,6		~17,3				1,9 ₇	1,9 ₀			2,5 ₈	2,5 ₈
Cr ₂ [CoNO(CN) ₃]	1485(A ₁)	2048(A ₁) 2023(E)		9,71	15,69		0,12	0,12	1,4 ₃			1,5 ₄	2,6 ₆		
Fe(NO) ₂ (CO) ₂	1811,2(A ₁) 1768,8(B ₂)		2083,5(A ₁) 2035,1(B ₁)	14,08		17,14				1,9 ₁				2,5 ₅	
Cr ₂ [Fe(CO) ₂ (CN) ₂] ₂	1659(A ₁) 1584(B ₂)	2089(A ₁) 2082(B ₁)		11,41	16,65		0,47	0,16	0,32	1,6 ₂			2,8 ₀		
NO ⁺	2220			23,86						2,98					
CN ⁻	2158				17,5								2,92		
CO	2143					18,76									2,74

^{*)} Die Angaben a), b) und c) beziehen sich auf die von H. Siebert¹⁹⁾ aufgestellten Näherungsgleichungen (15), (14) und (16).

Die für die N-O- bzw. C-N-Bindung im $K_2[Fe(NO)_2(CN)_2]$ berechneten Kraftkonstanten stehen im Einklang mit der kürzerwelligen Lage der N-O- und C-N-Valenzschwingungen der Eisenverbindung im Vergleich zum $K_3[CoNO(CN)_3]$. Daher erhält man für die N-O- und die C-N-Valenzschwingung höhere Werte, entsprechend einer größeren Bindungsfestigkeit der N-O- und C-N-Bindungen. Auf Grund der abgeschätzten Bindungsgrade nach Siebert ¹⁹⁾ resultiert für die N-O- bzw. C-N-Bindung im $K_2[Fe(NO)_2(CN)_2]$ der Bindungsgrad 1,6 bzw. 2,8. Somit kommt den mesomeren Grenzformeln (1b) und (2a) größere Bedeutung zu.

Die genannten Berechnungen für $K_3[CoNO(CN)_3]$ und $K_2[Fe(NO)_2(CN)_2]$ regten dazu an, die M-N-Valenzschwingungen (M = Co, Fe) sowie die im langwelligen IR auftretenden M-N-O- bzw. M-C-N-Deformationsschwingungen zuzuordnen. Bekanntlich erscheinen die Metall-Liganden-Schwingungen im Gegensatz zu den entsprechenden Deformationsschwingungen äußerst intensitätsschwach. Dieser Gesichtspunkt kann als Zuordnungshilfe dienen. Normalerweise ordnet man die im Bereich von 700 bis 500 cm^{-1} auftretenden Absorptionsbanden in den reinen Nitrosylverbindungen den M-N-Valenz- bzw. M-N-O-Deformationsschwingungen zu. Bei den Nitrosyl-carbonyl- und Nitrosyl-cyano-Komplexen folgen den M-N-Valenz- und M-N-O-Deformationsschwingungen etwa unterhalb 550 cm^{-1}

die M-C-Valenzschwingungen. 22)

Zur Unterscheidung der M-N-O- von den M-C-N-Absorptionen kann man von der Annahme ausgehen, daß in diesen Komplexen der Bindungsgrad der M-N-Bindung größer ist als der der M-C-Bindung, somit also die M-N-Valenz- und M-N-O-Deformationsschwingungen die höheren Frequenzen zeigen. 23)

Tab. 3 Absorptionsfrequenzen von Nitrosylcarbonyl- und Nitrosylcyanoverbindungen des Kobalts und Eisens im langwelligen IR-Bereich (in cm^{-1}), (M = Co, Fe).

Verbindung	Punktgruppe	Phase	$\nu_{\text{M-N}}$	$\nu_{\text{M-C}}$	$\delta_{\text{M-N-O}}$	$\delta_{\text{M-C-N}}$	$\delta_{\text{M-C-O}}$
$\text{CoNO}(\text{CO})_3$	C_{3v}	Gas	594(A_1)	390(A_1) 528(E)	565(E)		483(A_1) 467(E) 442(E)
$\text{K}[\text{CoNO}(\text{CO})_2\text{CN}]$	C_s	Nujol	690(A')				
$\text{K}_2[\text{CoNO}(\text{CO})(\text{CN})_2]$	C_s	Nujol	700(A'')				
$\text{K}_3[\text{CoNO}(\text{CN})_3]$	C_{3v}	Nujol	797(A_1)	310(A_1) 440(E)	580(E)		
$\text{K}_2[\text{Fe}(\text{NO})_2(\text{CN})_2]$	C_{2v}	Nujol	694(A_1) 675(B_2)	317(A_1) 250(B_1)	643 599 561 (A_1+B_1 + B_2)	440 407 380 (A_1+B_1 + B_2)	

22) H.Stammreich, K.Kawai, Y.Taveres, P.Krumholz, J.Behm, und S.Brill, J. chem. Physics 32, 1482 (1960).

23) K.H.Lottes, Dissertat., Techn. Hochschule München

Erwartungsgemäß ist $\nu_{\text{Co-N}}$ für die Tricyanoverbindung $\text{K}_3[\text{CoNO}(\text{CN})_3]$ ungewöhnlich hoch, nachdem sich für die Co-N-Bindung eine $2\frac{1}{2}$ -fach-Bindung ergibt. Vom $\text{CoNO}(\text{CO})_3$ bis zum $\text{K}_3[\text{CoNO}(\text{CN})_3]$ sind somit alle Übergänge der Co-N-Valenzschwingungen zu beobachten.

Im $\text{K}_2[\text{Fe}(\text{NO})_2(\text{CN})_2]$ findet man die Fe-N- und Fe-C-Valenzschwingungen dagegen wieder bei etwas niedrigeren Frequenzen, entsprechend der geringeren formalen Aufladung des Eisenatoms und der damit verminderten Rückkopplung.

V) Reaktionen von $\text{Mn}(\text{NO})_3\text{CO}$ und $\text{MnNO}(\text{CO})_4$ mit KCN in flüssigem Ammoniak

1) Darstellung, Eigenschaften und IR-Spektren von cis- und trans- $\text{K}_4[\text{Mn}(\text{NO})_2(\text{CN})_2]_2$

Die beschriebenen nucleophilen Substitutionen an $\text{CoNO}(\text{CO})_3$ und $\text{Fe}(\text{NO})_2(\text{CO})_2$ durch CN^- führten in jedem Falle nur zu einem Austausch der CO-Gruppen, während selbst bei 120° in flüssigem NH_3 keine Eliminierung des NO-Liganden festzustellen war.

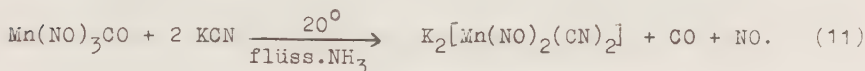
Unter diesen Gesichtspunkten war es von Interesse, zu untersuchen, wie sich das mit dem $\text{CoNO}(\text{CO})_3$ bzw. $\text{Fe}(\text{NO})_2(\text{CO})_2$ isoelektronische $\text{Mn}(\text{NO})_3\text{CO}$ gegenüber Lösungen von KCN im Ammonosystem verhält.

Barracrough und Lewis ²⁴⁾ konnten zeigen, daß im $\text{Mn}(\text{NO})_3\text{CO}$

24) C.G.Barracrough und J.Lewis, J.Chem.Soc. (London) 1960, +34.

das CO-Molekül leicht durch PR_3 unter Bildung von $\text{Mn}(\text{NO})_3\text{PR}_3$ ersetzt werden kann, was somit den beschriebenen Reaktionen des $\text{CoNO}(\text{CO})_3$ bzw. $\text{Fe}(\text{NO})_2(\text{CO})_2$ mit KCN entspricht.

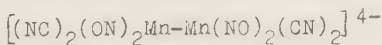
Im Gegensatz hierzu verläuft die Umsetzung von $\text{Mn}(\text{NO})_3\text{CO}$ mit KCN in flüssigem NH_3 bei 20° grundsätzlich verschieden, da hierbei nicht nur das CO, sondern auch eine NO-Gruppe eliminiert wird:



Während die zu erwartende CO-Menge bei der Gasanalyse quantitativ gefunden wird, geht das NO, das in der Ausgangsverbindung wohl als NO^+ vorliegt, mit dem flüssigen NH_3 Sekundärreaktionen ein, so daß kein gasförmiges NO, sondern lediglich wechselnde, kleine Mengen N_2 nachgewiesen werden können.

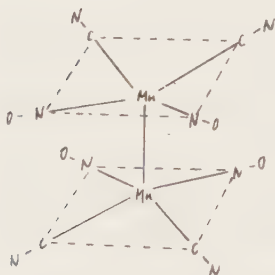
Es ist somit bemerkenswert, daß bei der Reaktion von $\text{Mn}(\text{NO})_3\text{CO}$ mit KCN nicht das erwartete $[\text{Mn}(\text{NO})_3\text{CN}]^-$, sondern ein zweiwertiges Anion gebildet wird, in dem sich $\text{Mn}:\text{NO}:\text{CN} = 1:2:2$ verhalten.

Ein einkerniger Komplex der Zusammensetzung $\text{K}_2[\text{Mn}(\text{NO})_2(\text{CN})_2]$ müßte den Paramagnetismus von 1 ungepaarten Elektron aufweisen. Aus dem gefundenen Diamagnetismus muß geschlossen werden, daß die Verbindung sowohl im festen Zustand als auch in äthanolischer Lösung als Tetrakalium-bis(dinitrosyldicyanomanganat), im Sinne der Formel



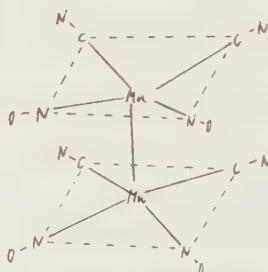
dimer vorliegt, was insbesondere auch aus dem IR-Spektrum hervorgeht.

Im zweikernigen Anion $[(NC)_2(ON)_2Mn-Mn(NO)_2(CN)_2]^{4-}$, das wie $(OC)_5Mn-Mn(CO)_5$ kryptonkonfiguriert ist und sich von diesem durch Ersatz der 10 CO-Moleküle durch 4 CN^- und 4 NO-Gruppen ableitet, können sich die jeweils 4 Liganden grundsätzlich in cis- oder in trans-Stellung um das Mn-Atom anordnen. Bei der oben beschriebenen Verbindung, die bei Raumtemperatur dargestellt wird, handelt es sich um die cis-Form, von der im wesentlichen 3 Isomere möglich sind, wenn man eine Mn-Mn-Bindung voraussetzt. Während Form I (Punktgruppe C_{2h}) ein Inversionszentrum enthält, besitzt Form II (Punktgruppe C_{2v}) 2 vertikale Symmetrieebenen:



Form I

C_{2h}



Form II

C_{2v}

Eine weitere Anordnungsmöglichkeit besteht schließlich darin, daß die Liganden nicht übereinander zu liegen kommen, sondern um einen beliebigen Winkel gegeneinander verdreht sind. In Tab. 4 sind die zu erwartenden IR- und Raman-aktiven C-N- und N-O-Valenzschwingungen dieser cis-Verbindung miteinander verglichen.

Tab. 4 Irreduzible Darstellungen IR- und Raman-aktiver C-N- und N-O-Valenzschwingungen der cis-K₄[Mn(NO)₂(CN)₂]₂-Verbindung

<u>cis</u> -K ₄ [Mn(NO) ₂ (CN) ₂] ₂ C _{2h}	<u>cis</u> -K ₄ [Mn(NO) ₂ (CN) ₂] ₂ C _{2v}	
A _g +B _g +A _u +B _u	A ₁ +A ₂ +B ₁ +B ₂	irred. Darst. der C-N-Valenzschw.
A _u +B _u	A ₁ +B ₁ +B ₂	davon IR-aktiv
A _g +B _g	A ₁ +A ₂ +B ₁ +B ₂	davon Raman-akt.
A _g +B _g +A _u +B _u	A ₁ +A ₂ +B ₁ +B ₂	irred. Darst. der N-O-Valenzschw
A _u +B _u	A ₁ +B ₁ +B ₂	davon IR-aktiv
A _g +B _g	A ₁ +A ₂ +B ₁ +B ₂	davon Raman-akt.

Das IR-Spektrum zeigt jedoch im Gegensatz zu obiger Tab. vor allem je 2 intensive C-N- und N-O-Absorptionsbanden (Tab. 5, S.24), die besonders in Lösung nochmals aufgespalten sind. Man erhält somit 8 Banden, also genau so viele, wie man eigentlich im Raman-Effekt beobachten sollte. Dies deutet auf die schon erwähnte dritte Iso-

meriemöglichkeit hin, d.h. die beiden Ebenen, die formal durch die jeweils 4 Liganden gebildet werden, sind gegeneinander verdreht. Durch diese Symmetrieeinminderung würden die an sich IR-verbotenen Schwingungen der Rassen A_g und B_g (Punktgruppe C_{2h}) bzw. A_2 (Punktgruppe C_{2v}) aktiv werden.

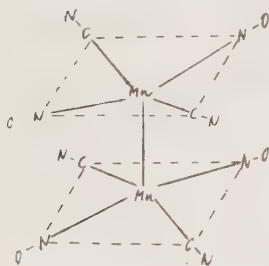
Tab. 5 IR-Absorptionsfrequenzen von $\text{cis-K}_4[\text{Mn}(\text{NO})_2(\text{CN})_2]_2$ der C-N- und N-O-Valenzschwingungen (in cm^{-1})

ν_{CN}	ν_{NO}	Phase
2174 s	1737 st, b	fest/KBr
2125 m	1664 sst, b	
2166 } ss	1734,5 } st	Lösung in Äthanol
2162 }	1731 }	
2111 m	1685 } sst	
≈ 2100 sch	1680 }	

Die tiefgelbe cis-Form ist in Wasser, Alkohol, THF und flüssigem NH_3 gut löslich.

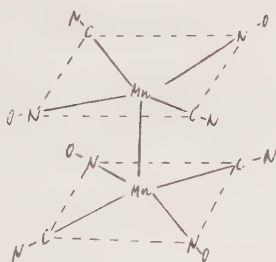
Bemerkenswerterweise wandelt sich diese beim mehrtätigen Erhitzen in äthanolischer Lösung irreversibel in die bläulich-graue in Alkohol schwerlösliche trans-Form um, die sich bei -33° in flüssigem NH_3 gut löst, wodurch sie von unlöslichen Zersetzungsprodukten abgetrennt und analysenrein erhalten werden kann.

Auch im Falle des trans- $\text{K}_4[\text{Mn}(\text{NO})_2(\text{CN})_2]_2$ sind 3 isomere Strukturen zu diskutieren. Form III enthält ein Symmetriezentrum (Punktgruppe D_{2h}), während in Form IV die gleichwertigen Liganden um 180° gegeneinander verdreht sind (Punktgruppe D_{2d}).



Form III

D_{2h}



Form IV

D_{2d}

Das dritte Isomere unterscheidet sich von Form III und IV dadurch, daß die beiden Ebenen um einen beliebigen Winkel gegeneinander verdreht sind.

Eine Entscheidung, ob trans- $\text{K}_4[\text{Mn}(\text{NO})_2(\text{CN})_2]_2$ in Form III oder IV vorliegt, kann nur durch eine Analyse der Schwingungsspektren getroffen werden, wozu sich die sehr charakteristischen C-N- und N-O-Valenzschwingungen eignen (Tab. 6, S. 26).

Tab. 6 Irreduzible Darstellungen IR- und Raman-aktiver

C-N- und N-O-Valenzschwingungen des trans-K₄[Mn(NO)₂(CN)₂]₂

<u>trans-K₄[Mn(NO)₂(CN)₂]₂</u> D _{2h}	<u>trans-K₄[Mn(NO)₂(CN)₂]₂</u> D _{2d}	
A _g +B _{3g} +B _{1u} +B _{2u}	A ₁ +B ₂ +E	irred. Darst. der C-N-Valenzschw.
B _{1u} +B _{2u}	B ₂ +E	davon IR-aktiv
A _g +B _{3g}	A ₁ +B ₂ +E	davon Raman-akt.
A _g +B _{2g} +B _{1u} +B _{3u}	A ₁ +B ₂ +E	irred. Darst. der N-O-Valenzschw.
B _{1u} +B _{3u}	B ₂ +E	davon IR-aktiv
A _g +B _{2g}	A ₁ +B ₂ +E	davon Raman-akt.

Da die Symmetrierassen der Punktgruppe D_{2h} B_{2g} und B_{3u} bzw. B_{3g} und B_{2u} beim Übergang zur Punktgruppe D_{2d} entarten (E), ist die Gesamtzahl der Schwingungen im ersten Fall 8 und im zweiten 6. Tab. 6 ist zu entnehmen, daß die gewünschte Entscheidung zu Gunsten der einen oder anderen Form nur durch das Ramanspektrum herbeigeführt werden kann. Raman-Messungen mit einem Cary-Gerät, das eine Hg-Lampe als Energiequelle besitzt, verliefen infolge der schwachen Eigenfärbung und der damit verbundenen Undurchsichtigkeit der Verbindung erfolglos. Untersuchungen mit einem leistungsstarken Laser-Gerät sind im Gange. In gewissem Sinne läßt aber auch das IR-Spektrum eine Auswahl zu,

wenn man die Intensitätsverhältnisse der Absorptionsbanden berücksichtigt. Nachdem im Spektrum die kürzerwelligen C-N- und N-O-Banden im Vergleich zu den längerwelligen sehr intensitätsschwach sind, dürfte der trans-Verbindung vermutlich D_{2d} -Symmetrie (Form IV) zukommen. Die von der Theorie geforderten 4 IR-aktiven Absorptionen sind in Tab. 7 zusammengefaßt.

Tab. 7 IR-Absorptionsfrequenzen von trans- $K_4[Mn(NO)_2(CN)_2]_2$ der C-N- und N-O-Valenzschwingungen (in cm^{-1})

ν_{CN}	ν_{NO}	Phase
2137 s; sch (B_2)	1750 sch (B_2)	fest/KBr
2100 st (E)	1709 sst (E)	

Die geringen Frequenzaufspaltungen in der cis- und in der trans-Verbindung lassen darauf schließen, daß die Kopplung zwischen den beiden $(CN)_2(ON)_2Mn$ -Resten nicht sehr stark ist. Immerhin sind sie neben dem experimentell ermittelten Diamagnetismus ein weiterer Anhaltspunkt dafür, daß die Verbindungen, wie eingangs schon begründet, dimer vorliegen.

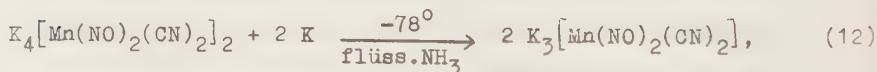
Berechnet man nun die Zahl IR-aktiver C-N- und N-O-Valenzschwingungen einer einzigen $(NC)_2(ON)_2Mn$ -Baugruppe der trans-Verbindung, so ergeben sich bei tetragonaler (ebener) Anordnung der 4 Liganden um das Mn-Atom 2 starke und bei

tetragonal-pyramidalen Anordnung 4 intensive Absorptionen (Punktgruppe D_{2h} bzw. C_{2v}). Da im Spektrum im wesentlichen nur 2 starke Banden erscheinen, kann man annehmen, daß die 4 Liganden und das Mn-Atom näherungsweise eine Ebene bilden. Wenn man bedenkt, daß in der cis- wie in der trans-Form die sechste Koordinationsstelle von einem nichtbindenden Elektronenpaar besetzt ist, und berücksichtigt, daß sich bindende und nichtbindende Elektronen abstoßen, wird diese weitgehende Einebnung verständlich.

Die Ausbeute an cis- $K_4[Mn(NO)_2(CN)_2]_2$ nach Gleichung (11) ist nur sehr gering; sie läßt sich jedoch um ca. 25% steigern, wenn als Ausgangsverbindung $Mn(NO)_3PR_3$ ($R = C_6H_5$) anstelle $Mn(NO)_3CO$ eingesetzt wird.

2) Darstellung, Eigenschaften und IR-Spektrum von $K_3[Mn(NO)_2(CN)_2]$

Die Mn-Mn-Bindung im $[(NC)_2(ON)_2Mn-Mn(NO)_2(CN)_2]^{4-}$ -Ion kann durch Umsetzung von $K_4[Mn(NO)_2(CN)_2]_2$ mit Kalium in flüssigem NH_3 gelöst werden. Die Reduktion verläuft bei stöchiometrischen Mengen der Ausgangsverbindungen bereits bei -78° spontan nach,



wobei in einer quantitativen Reaktion grau-grünes

$K_3[Mn(NO)_2(CN)_2]$ entsteht, dessen Anion isoelektronisch mit dem oben beschriebenen, ähnlich gefärbten $[Fe(NO)_2(CN)_2]^{2-}$ ist. Jedoch ist die Mn-Verbindung wesentlich instabiler als die Eisenverbindung; sie ist höchst pyrophor und wird durch Spuren von Feuchtigkeit augenblicklich zersetzt. Auf Grund des Diamagnetismus des $[Mn(NO)_2(CN)_2]^{3-}$ -Anions, der im IR-Spektrum beobachteten Bandenzahl (vgl. Tab. 8) und der relativen Intensitäten kann auf eine pseudo-tetraedrische Anordnung der NO^+ - und CN^- -Liganden (sp^3 -Hybrid) um das Zentralatom geschlossen werden (Punktgruppe C_{2v}). Die N-O- und C-N-Valenzfrequenzen des mit dem $[Fe(NO)_2(CN)_2]^{2-}$ isosteren $[Mn(NO)_2(CN)_2]^{3-}$ -Anions sind infolge der im Vergleich zum Eisen höheren negativen Aufladung des Mangans stark langwellig verschoben. Die kürzerwelligen, intensitätsschwächeren N-O- und C-N-Banden werden dabei den symmetrischen Valenzschwingungen zugeordnet, womit sich bei der Berechnung der Wechselwirkungskraftkonstanten positive Werte ergeben. ²⁵⁾ Besonders interessant ist nun ein Vergleich der Valenzkraftkonstanten der beiden isosteren Anionen $[Fe(NO)_2(CN)_2]^{2-}$ und $[Mn(NO)_2(CN)_2]^{3-}$ (Tab. 8, S. 30). Die zur Berechnung der Kraftkonstanten notwendigen Säkulargleichungen wurden nach der Methode von Wilson, Decius und Cross ²⁶⁾ aufgestellt. Charakteristischer-

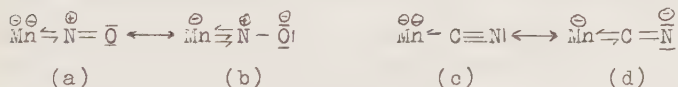
25) H.Behrens, E.Lindner und H.Schindler, Chem. Ber. 99, 2399 (1966) und die dort zit. Lit.

26) E.B.Wilson, jr., J.C.Decius und P.C.Cross, "Molecular Vibrations", McGraw Hill, New York 1955.

Tab. 8 Vergleichende Übersicht der N-O- und C-N-Kraftkonstanten ($\text{mdyn/\AA}$) und der abgeschätzten Bindungsgrade der N-O- und C-N-Bindungen von $[\text{Fe}(\text{NO})_2(\text{CN})_2]^{2-}$ und $[\text{Mn}(\text{NO})_2(\text{CN})_2]^{3-}$. Die N-O- und C-N-Valenzschwingungen werden in cm^{-1} angegeben (fest/kBr).

Verbindung	ν_{NO}	ν_{CN}	f_{NO}	f_{CN}	$f_{\text{NO-NO}}$	$f_{\text{CN-CN}}$	$f_{\text{NO-CN}}$	N_{NO}	N_{CN}
$[\text{Fe}(\text{NO})_2(\text{CN})_2]^{2-}$	1695 st(A_1)	2089 st-sst(A_1)	11,41	16,65	0,47	0,16	0,32	1,6	2,8
	1584 sst(B_2)	2082 sst(B_1)							
$[\text{Mn}(\text{NO})_2(\text{CN})_2]^{3-}$	1455 st(A_1)	2038 st(A_1)	9,06	15,69	0,13	0,21	0,17	1,4	2,6
	1425 sst(B_2)	2017 st-sst(B_1)							

weise ist beim $[\text{Mn}(\text{NO})_2(\text{CN})_2]^{3-}$ gerade die N-O-Kraftkonstante ungewöhnlich erniedrigt, was für die ausgeprägten π -Acceptoreigenschaften des NO^+ -Liganden spricht. Berechnet man mit Hilfe der Siebert'schen Näherungsbeziehungen die Bindungsgrade, so erhält man für die N-O-Bindung einen Wert von $N = 1,44$ und für die C-N-Bindung einen solchen von $N = 2,66$. Mit Hilfe des "valence-bond"-Formalismus läßt sich die Bindung im $[\text{Mn}(\text{NO})_2(\text{CN})_2]^{3-}$ damit am besten durch die folgenden mesomeren Grenzformeln beschreiben:



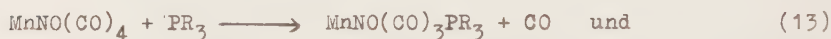
Den Formeln (a) und (b) bzw. (c) und (d) kommt demnach jeweils etwa gleiches Gewicht zu. Dies ist leicht einzusehen, da das stark negativ aufgeladene Manganatom sicherlich bestrebt ist, über d_{π} - p_{π} -Bindungen seine Ladung an die NO^+ - und CN^- -Liganden weiterzugeben.

Die kleinen Werte für die Wechselwirkungskraftkonstanten weisen darauf hin, daß die Kopplung der Liganden untereinander relativ gering ist.

3) Umsetzung von $\text{MnNO}(\text{CO})_4$ mit Alkalicyanid
in flüssigem Ammoniak

Nachdem vom Mangan noch ein weiteres Nitrosylcarbonyl der Zusammensetzung $\text{MnNO}(\text{CO})_4$, das mit $\text{Fe}(\text{CO})_5$ isoelektronisch ist, existiert, wurde auch versucht, diese Verbindung mit KCN in flüssigem NH_3 zur Umsetzung zu bringen.

Verschiedene Autoren ^{27) 28)} haben sich in den letzten Jahren mit dem Substitutionsverhalten des $\text{MnNO}(\text{CO})_4$ beschäftigt und festgestellt, daß sich speziell durch PR_3 leicht 1 bzw. 2 CO-Moleküle gemäß,



ersetzen lassen. Diese Ergebnisse stehen in Übereinstimmung mit den entsprechenden Umsetzungen des $\text{Mn}(\text{NO})_3\text{CO}$, in dem ebenfalls, wie oben dargelegt, das CO, nicht aber die NO-Gruppen durch den Phosphinliganden substituiert werden können.

Auch hier verläuft die Reaktion mit Alkalicyanid wie im Falle des $\text{Mn}(\text{NO})_3\text{CO}$ grundsätzlich anders als mit PR_3 . Bringt man nämlich $\text{MnNO}(\text{CO})_4$ mit KCN in flüssigem NH_3

27) R.F.Lambert und J.D.Johnston, Chem. and Ind. 1960, 1267.

28) H.Enemark und J.A.Ibers, Inorg. Chem. 6, 1575 (1967).

bei Raumtemperatur zur Umsetzung, so läßt sich nach dem Abfiltrieren der schwerlöslichen Nebenprodukte schließlich die Bildung der beiden Cyanocarbonylmanganate(+I) $K_2[Mn(CO)_3(CN)_3]$ und $K_3[Mn(CO)_2(CN)_4]$ nachweisen, die von Behrens, Ruyter und Lindner ²⁹⁾ aus $Mn(CO)_5Cl$ mit KCN in flüssigem NH_3 bzw. Äthanol bereits früher erhalten werden konnten.

Aus dem Verbindungsgemisch läßt sich die Tricyanotri-carbonylverbindung mit Alkohol extrahieren, während aus dem wäßrigen Auszug des Rückstandes mit $[Ni(phen)_3]^{2+}$ das Dicyanotetracarbonylmanganat-Anion als $[Ni(phen)_3]_3[Mn(CO)_2(CN)_4]_2$ ausgefällt werden kann. Die Reaktionen, bei denen wechselnde Mengen CO und wenig N_2 freigesetzt werden, verlaufen uneinheitlich, so daß ein Reaktionsmechanismus nicht angegeben werden kann. Die Identität der beiden Cyanocarbonylmanganate(+I) mit den aus $Mn(CO)_5Cl$ und KCN erhaltenen Verbindungen konnte analytisch und IR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Im übrigen bilden sich die beiden Cyanocarbonylmanganate ebenfalls aus dem Phosphin-substituierten $MnNO(CO)_3PR_3$ mit KCN in flüssigem NH_3 .

29) H.Behrens, E.Ruyter und E.Lindner, Z. anorg. allg. Chem., 349, 251 (1967).

VI) Das Verhalten von $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{MoNO}(\text{CO})_2$ und $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{NiNO}$ gegenüber N- und P-Liganden bzw. KCN

Eine Reihe von Arbeiten haben sich in der letzten Zeit mit dem Verhalten gemischter π -Cyclopentadienyl-metall-kohlenoxid-Komplexe gegenüber den N-Heterocyclen Bipyridyl(2.2') bipy, 1.10.Phenanthrolin (phen) sowie Tripyridyl(2.2'.2'') (tripy) befaßt.

So konnte gezeigt werden, daß sich $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{V}(\text{CO})_4$ mit bipy, phen und tripy unter Eliminierung sämtlicher 4 CO-Moleküle und des C_5H_5 -Restes zu den paramagnetischen Komplexen $\text{V}(\text{bipy})_3$, $\text{V}(\text{phen})_3$ ³⁰⁾ und $\text{V}(\text{tripy})_2$ ³¹⁾ umsetzt, die auch von Herzog und Mitarbeitern³²⁻³⁴⁾ auf reduktivem Wege dargestellt werden konnten.

In der gleichen Weise reagiert auch das dimere π -Cyclopentadienyl-molybdän-tricarbonyl $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3]_2$, wobei allerdings nur mit tripy Totalsubstitution zu $\text{Mo}(\text{tripy})_2$ eintritt, das erstmalig von Behrens und Anders³⁵⁾ aus $\text{Mo}(\text{CO})_6$ und tripy erhalten wurde.

Während also in diesen Fällen sämtliche CO- und C_5H_5 -Gruppen eliminiert werden, erfolgt bei der Umsetzung von $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3]_2$ mit bipy und phen dagegen zwar vollständige C_5H_5 -, aber nur partielle CO-Substitution, wobei

30) H.Behrens und H.Brandl, Z. Naturforschg.(1967), im Erscheinen.

31) H.Behrens, H.Brandl und K.Lutz, Z. Naturforschg.22b, 99 (1967).

32) S.Herzog, Z. anorg. allg. Chem. 294, 155 (1958).

33) S.Herzog und U.Grimm, Z. Chem. 4, 32 (1964).

34) S.Herzog und H.Aul, Z. Chem 6, 343 (1966).

35) H.Behrens und U.Anders, Z. Naturforschg. 22b, 101 (1967).

$\text{Mo}(\text{CO})_2\text{bipy}_2$ bzw. $\text{Mo}(\text{CO})_2\text{phen}_2$ gebildet werden. 36)

Ausschließliche Substitution der C_5H_5 -Gruppe ohne Freisetzung der CO-Moleküle kann bei der Umsetzung von $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ mit tripy festgestellt werden, wobei $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{tripy}$, ein echtes Substitutionsprodukt des $\text{Fe}(\text{CO})_5$, entsteht. 37)

In Analogie zu diesen Versuchen läßt sich auch der reine $\pi\text{-C}_5\text{H}_5$ -Metall-Komplex $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ni}$ mit N- und P-Liganden in organischen Lösungsmitteln unter Bildung bereits bekannter oder auch neuartiger $\text{Ni}(\text{O})$ -Komplexe umsetzen. 38) 39)

So erhält man mit bipy, phen bzw. tripy $\text{Ni}(\text{bipy})_2$, $\text{Ni}(\text{phen})_2$ bzw. $\text{Ni}(\text{tripy})_2$, mit PR_3 , 1.2. Bis(diphenylphosphin)äthan, 1.1.1. Tris(diphenylphosphin)äthan bzw. PF_3 die Verbindungen $\text{Ni}(\text{PR}_3)_4$, $\text{Ni}(\text{R}_2\text{P-CH}_2\text{-CH}_2\text{-PR}_2)_2$, $\text{Ni}[\text{CH}_3\text{-C}(\text{CH}_2\text{-PR}_2)_3]_2$ 38) bzw. $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$. 39) Auch Phenylisocyanid reagiert bereits bei 0° quantitativ zu $\text{Ni}(\text{CNR})_4$. 38)

Die beschriebenen Versuche zeigen, daß bei Substitutionen mit N- und P-Liganden sowohl bei den gemischten π -Cyclopentadienyl-metall-carbonylen als auch im Falle der Metallocene Reduktion des betreffenden Metallatoms von der Oxydationsstufe +I bzw. +II zu 0 erfolgt.

36) K.Meyer, Dissertat., Universität Erlangen-Nürnberg 1966.

37) H.Behrens und W.Aquila, Z. Naturforschg. 22b, 454 (1967).

38) H.Behrens und K.Meyer, Z.Naturforschg. 21b, 489 (1966).

39) Th.Kruck, persönliche Mitteilung; neuerdings auch

J.F.Nixon, Chem. Commun. 1966, 34.

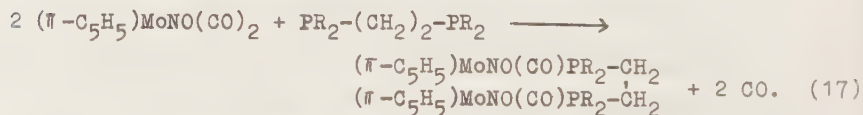
Grundsätzlich verschieden ist dagegen das Verhalten des $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ni}$ gegenüber flüssigem NH_3 , ³⁸⁾ da bei dieser Reaktion,



der $\pi\text{-C}_5\text{H}_5$ -Rest als C_5H_5^- -Anion abgespalten wird, wodurch die Oxydationszahl +II des Nickels erhalten bleibt. In der gleichen Weise reagiert $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ni}$ auch mit KCN in flüssigem NH_3 unter Bildung von $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$:

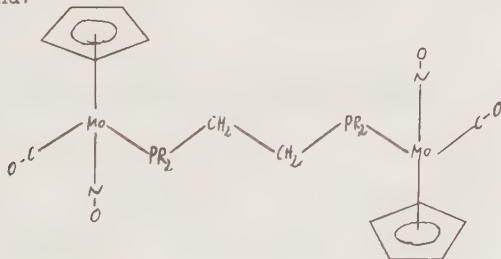


Im Anschluß an diese Ergebnisse wurde nun auch das Reaktionsverhalten der beiden Nitrosylkomplexe $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{MoNO}(\text{CO})_2$ und $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{NiNO}$ gegenüber N- und P-Liganden, sowie gegenüber KCN in flüssigem NH_3 untersucht. Während $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{MoNO}(\text{CO})_2$ bis zu seiner Zersetzungstemperatur (250°) keinerlei Reaktion mit bipy, phen, PR_3 , AsR_3 , SbR_3 und $\text{CH}_2(\text{PR}_2)_2$ in unpolaren organischen Lösungsmitteln eingeht, erfolgt mit dem zweizähligen Liganden 1.2. Bis(diphenylphosphin)äthan im Molverhältnis 2:1 schon bei 80° Substitution von 1 Mol CO /Mol $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{MoNO}(\text{CO})_2$:

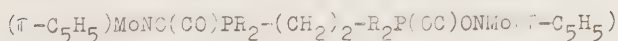


Auch bei Temperaturerhöhung und einem Überschuß des

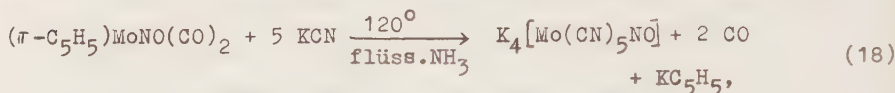
Liganden ist weder eine weitere CO-Substitution noch ein Austausch von NO- bzw. C_5H_5 -Gruppen zu beobachten. Die diamagnetische, rote Verbindung, die in polaren Lösungsmitteln unlöslich und im Gegensatz zum $(\pi-C_5H_5)MoNO(CO)_2$ auch in unpolaren Solventien relativ schwerlöslich ist, ist dadurch charakterisiert, daß sich der Phosphin-Ligand in Brückenstellung zwischen den beiden Mo-Atomen befindet. Allerdings konnten Molekulargewichtsbestimmungen wegen der Schwerlöslichkeit nicht durchgeführt werden. Die zweikernige Struktur des μ -Bis(diphenylphosphin)äthan-bis(π -cyclopentadienylmolybdännitrosylcarbonyls) ergibt sich jedoch ohne weiteres aus dem IR-Spektrum, das neben den charakteristischen Absorptionen des Phosphin-Liganden im Bereich endständiger N-O- bzw. C-O-Valenzschwingungen je eine scharfe Bande aufweist. ($\nu_{NO} = 1614\text{ cm}^{-1}$ (sst); $\nu_{CO} = 1912\text{ cm}^{-1}$ (sst); Lösung in Benzol, kompensiert). Damit kommt für die Struktur dieser Verbindung eine trans-Stellung der NO^+ - bzw. CO-Liganden in Frage, wobei die Molybdänatome über die Phosphinbrücke miteinander verknüpft sind.



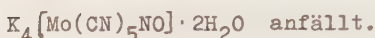
Strukturvorschlag für die Verbindung



Im Gegensatz hierzu wird bei der Reaktion mit KCN in flüssigem NH_3 unter gleichzeitiger Eliminierung der beiden CO-Moleküle und Abspaltung der C_5H_5 -Gruppe als salzartiges KC_5H_5 bei 120° Tetrakalium-pentacyanonitrosylmolybdat gebildet,

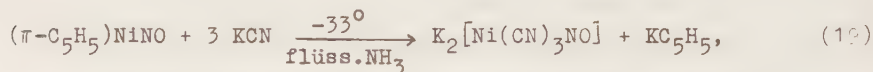


das nach der Aufarbeitung des Rohprodukts als



Diese Verbindung ist auf Grund der Analyse und des IR-Spektrums identisch mit der gleichen Verbindung, die früher schon von Nast und Gehring durch Reduktion einer KCN-haltigen Molybdatlösung mit Hydroxylamin dargestellt werden konnte.

In analoger Weise reagiert auch $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{NiNO}$ mit KCN in flüssigem NH_3 , wobei gemäß,



bereits bei -33° Substitution des $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)$ -Restes durch 3 CN^- -Gruppen unter quantitativer Bildung des bereits bekannten violetten Dikalium-tricyanonitrosylnickolats erfolgt, ⁴⁰⁾ dessen Anion in wäßrig-acetonischer Lösung durch $[\text{Ni}(\text{phen})_3]^{2+}$ als schwerlösliches $[\text{Ni}(\text{phen})_3][\text{Ni}(\text{CN})_3\text{NO}]$ ausgefällt werden kann ($\nu_{\text{CN}} = 2130 \text{ cm}^{-1}$, sch (A_1), 2105 cm^{-1} , m (E); $\nu_{\text{NO}} = 1713 \text{ cm}^{-1}$, sst (A_1); fest/KBr).

40) R.Nast und G.Gehring, Z. anorg. allg. Chem. 256, 169 (1948).

VII) Versuche zur Darstellung neuer Nitrosyl-
Verbindungen des Chroms

Die drei bislang bekannten, in ihren Reaktionsweisen gut charakterisierten Nitrosylcarbonyle der isoelektronischen Pseudonickelcarbonyl-Reihe ⁴¹⁾ zeigen deutlich eine stete Abnahme der thermodynamischen Stabilität vom $\text{CoNO}(\text{CO})_3$ über $\text{Fe}(\text{NO})_2(\text{CO})_2$ zum $\text{Mn}(\text{NO})_3\text{CO}$. ⁴²⁾ Da auch das zweite von Mangan bekannte Nitrosylcarbonyl, nämlich das mit $\text{Fe}(\text{CO})_5$ isoelektronische $\text{MnNO}(\text{CO})_4$, erhebliche Instabilität aufweist, dürfte die Existenz der beiden theoretisch möglichen, kryptonkonfigurierten Chromnitrosylverbindungen $\text{Cr}(\text{NO})_4$ bzw. $\text{Cr}(\text{NO})_2(\text{CO})_3$ in Frage gestellt sein. Daher ist auch die Darstellung dieser Verbindungen in keinem Falle durch direkte Synthese aus dem sehr stabilen $\text{Cr}(\text{CO})_6$ zu erwarten. Dies steht in Übereinstimmung mit erfolglosen Versuchen von Barracough und Lewis, ⁴³⁾ Mangannitrosylverbindungen durch Einwirkung von NO bzw. NOCl auf $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ bzw. $\text{Na}[\text{Mn}(\text{CO})_5]$ zu erhalten. Erst die Reaktion von NO mit $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{J}$ führte zur Darstellung der Trinitrosylverbindung $\text{Mn}(\text{NO})_3\text{CO}$.

Unter diesem Gesichtspunkt wurde daher versucht, das im

41) F.Seel, Z. anorg. allg. Chem. 269, 40 (1952).

42) H.Wawersik und F.Basolo, Inorg. Chem. 6, 1066 (1967).

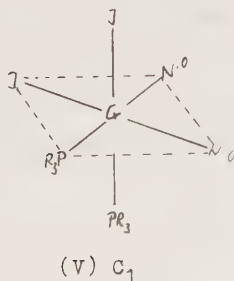
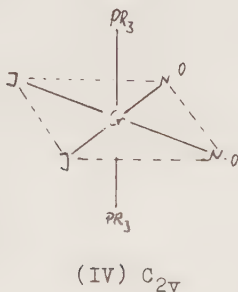
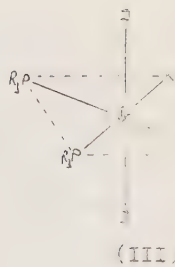
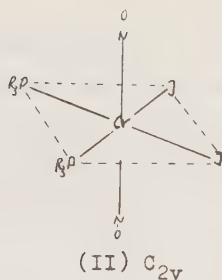
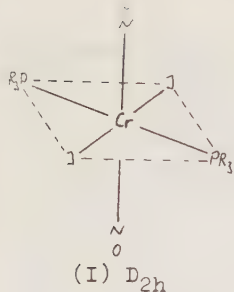
43) C.G.Barracough und J.Lewis, J.Chem.Soc.(London) 1960, IV, 4842.

Gegensatz zum $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{J}$ wesentlich reaktionsfähigere, paramagnetische $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{J}$ ^{44) 45)} mit gasförmigem NO umzusetzen. Allerdings ließ sich aus dem dunkelroten Rohprodukt keine einheitliche Verbindung isolieren. Vielmehr konnte lediglich die Eliminierung sämtlicher 5 CO-Gruppen des Ausgangsprodukts gasanalytisch sichergestellt werden.

Versetzt man aber die äthanolische Lösung des Rohprodukts mit PR_3 ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$), so fallen nach kurzem Erwärmen auf 60° violette, glitzernde Kristallblättchen aus, die sich als analysenreines, diamagnetisches Dinitrosyl-dijodobis(triphenylphosphin)-chrom erweisen. Analoge Reaktionen mit AsR_3 , SbR_3 und $\text{P}(\text{OR})_3$, bzw. mit zweizähligen N- und P-Liganden führen zu keinem Ergebnis. Bei den erstgenannten kann dies auf die geringe Ligandenstärke zurückgeführt werden, während für letztere sicherlich sterische Gründe ausschlaggebend sind, da sich die beiden PR_3 -Gruppen im $\text{Cr}(\text{NO})_2\text{J}_2[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$ wahrscheinlich in trans-Stellung befinden. Für das $\text{Cr}(\text{NO})_2\text{J}_2[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$ kommen die folgenden 5 Strukturen in Frage ($\text{PR}_3 = \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ als Punktmasse):

44) H.Behrens, R.Schwab und D.Herrmann, Z. Naturforschg. 21b, 590 (1966).

45) H.Behrens und D.Herrmann, Z. anorg. allg. Chem. 351, 225 (1967).



Nachdem im IR-Spektrum zwei etwa gleich intensive N-O-Absorptionen ($\nu_{NO} = 1816,5 \text{ cm}^{-1}$ (sst), 1698 cm^{-1} (sst); fest/KBr) auftreten, lassen sich die Modelle I und II mit trans-ständigen NO^+ -Gruppen ausschließen. Im ersten Fall sollte nur eine N-O-Valenzschwingung IR-aktiv sein (B_{1u}), während sich beim zweiten Modell die beiden N-O-Valenzschwingungen vor allem durch ihre große Frequenzdifferenz ($\approx 120 \text{ cm}^{-1}$) auszeichnen sollten. Außerdem müsste die symmetrische Schwingung geringere Intensität aufweisen als die asymmetrische. In Frage kämen demnach nur die Modelle III - V, zwischen denen allerdings nicht unterschieden werden kann, da Messungen im fernen Infrarot

zur Festlegung der Cr-J-Valenzschwingungen nicht vorliegen. In diesem Zusammenhang sei noch erwähnt, daß Beck und Lottes ⁴⁶⁾ durch Umsetzung von CrJ_2 mit P(OR)_3 und NO $\text{Cr(NO)}_2\text{J}_2[\text{P(OR)}_3]_2$ erhalten konnten. Auf Grund von IR-Untersuchungen kommt diesem Dinitrosylkomplex des Chroms Struktur II zu.

Cotton und Johnson ⁴⁷⁾ hingegen gelang die Darstellung eines dem $\text{Cr(NO)}_2\text{J}_2(\text{PR}_3)_2$ analog gebauten Molybdänkomplexes der Zusammensetzung $\text{Mo(NO)}_2\text{Cl}_2(\text{PR}_3)_2$ durch Reaktion von $[\text{Mo(NO)}_2\text{Cl}_2]_x$ mit PR_3 . Auch für diesen Komplex stehen die Strukturvorschläge III - V zur Diskussion.

46) W.Beck und K.H.Lottes, Chem. Ber. 98, 2657 (1965).

47) F.A.Cotton und B.F.G.Johnson, Inorg. Chem. 3, 1609 (1964).

Beschreibung der Versuche

Bei allen Umsetzungen ist der völlige Ausschluß von Luft-
sauerstoff und -feuchtigkeit unerläßliche Voraussetzung;
ebenso müssen die verwendeten Lösungsmittel vollständig
wasserfrei und N_2 -gesättigt sein. Die Reaktionen selbst
werden in dickwandigen Einschlußrohren von 50 ccm In-
halt durchgeführt; bis 60° werden diese in stählernen
Schutzhülsen, oberhalb 60° in Handautoklaven mit flüss.
 NH_3 als Gegendruck erwärmt.

) Darstellung von Trikalium-nitrosyltricyanokobaltat $K_3[CoNO(CN)_3]$

330 mg (1,9 mmol) $CoNO(CO)_3$ werden mit überschüssigem KCN
in ca. 20 ccm flüss. NH_3 7 Tage auf 120° erwärmt. Bei
größeren Einwaagen (bei denen naturgemäß mit höheren Gas-
drücken zu rechnen ist) empfiehlt es sich, zur Vermeidung
der Bildung von Zwischenprodukten zunächst einige Tage auf
Raumtemperatur zu erwärmen und das bis dahin entstandene
CO abzupumpen. Nachdem man die Reaktion bei 120° beendet
und die dann noch entstandene Gasmenge quantitativ be-
stimmt hat, wird das Lösungsmittel abgedampft und das
überschüssige KCN durch mehrmaliges Waschen mit flüss. NH_3
entfernt. Die zurückbleibende, in flüss. NH_3 unlösliche,
dunkelrote, schön kristallisierte Verbindung erweist sich
als analysenreines $K_3[CoNO(CN)_3]$. Ausbeute quantitativ.

$\text{K}_3[\text{CoNO}(\text{CN})_3]$ (284,2) ber. Co 20,73 K 41,27 C 12,68 N 19,71
gef. Co 20,3 K 42,0 C 12,87 N 19,82

Gasanalyse: 127 ccm CO (5,7 mMol), entspr. 2,98 Mol/Mol $\text{CoNO}(\text{CO})_3$
(ber. 3 Mol)

2) Darstellung von Dikalium-nitrosylcarbonyldicyano-
kobaltat $\text{K}_2[\text{CoNO}(\text{CO})(\text{CN})_2]$

980 mg (5,7 mMol) $\text{CoNO}(\text{CO})_3$ werden mit 740 mg (11,4 mMol)
KCN in ca. 20 ccm flüss. NH_3 2 Tage bei 60° umgesetzt.

Nach dem Abpumpen des entstandenen CO und Abdampfen des Lösungs-
mittels wird das Rohprodukt erneut in flüss. NH_3 gelöst und
von entstandenen Nebenprodukten abfiltriert. Schließlich
wird das Lösungsmittel abgedampft und die Verbindung durch
kurzes Trocknen i. Hochvak. analysenrein erhalten.

Ausbeute ca. 90 - 95 %.

$\text{K}_2[\text{CoNO}(\text{CO})(\text{CN})_2]$ (247,1) ber. Co 23,84 K 31,65 C 14,57 N 17,0
gef. Co 23,3 K 31,6 C 14,23 N 17,5

Gasanalyse: 233 ccm CO (10,4 mMol), entspr. 1,8 Mol/Mol $\text{CoNO}(\text{CO})_3$
(ber. 2 Mol)

3) Darstellung von Kalium-nitrosyldicarbonylcyano-
kobaltat $\text{K}[\text{CoNO}(\text{CO})_2\text{CN}]$

590 mg (3,4 mMol) $\text{CoNO}(\text{CO})_3$ setzt man mit 220 mg (3,4 mMol)
KCN in ca. 20 ccm flüss. NH_3 2 Tage bei 60° um. Die Aufarbeitung

erfolgt wie bei $K_2[CoNO(CO)(CN)_2]$.

Gasanalyse: 75 ccm CO (3,4 mMol), entspr. 1 Mol/Mol $CoNO(CO)_3$
(ber. 1 Mol).

Da nach dem Abziehen des Lösungsmittels bei Raumtemperatur eine CO-Disproportionierung in $CoNO(CO)_3$ und $K_2[CoNO(CO)(CN)_2]$ erfolgt, waren keine zuverlässigen Analysenwerte erhältlich. Die Existenz von $K[CoNO(CO)_2CN]$ ist jedoch durch das IR-Spektrum gesichert.

4) Darstellung von Dikalium-dinitrosyldicyano-
ferrat $K_2[Fe(NO)_2(CN)_2]$

842 mg (4,9 mMol) $Fe(NO)_2(CO)_2$ und 635 mg (9,8 mMol) KCN werden in 20 ccm flüss. NH_3 bei 60° 5 Tage zur Reaktion gebracht. Die Aufarbeitung wie bei $K_2[CoNO(CO)(CN)_2]$ erbringt ca. 90 - 95 % Ausbeute.

$K_2[Fe(NO)_2(CN)_2]$ (246,1) ber. Fe 22,69 K 31,78 C 9,75 N 22,78
gef. Fe 22,2 K 32,4 C 10,02 N 23,13

Gasanalyse: 201 ccm CO (9,0 mMol), entspr. 1,8 Mol/Mol $Fe(NO)_2(CO)_2$
(ber. 2 Mol).

5) Darstellung von cis-Tetrakalium-bis(dinitrosyldicyano-
manganat) $K_4[Mn(NO)_2(CN)_2]_2$

248 mg (1,43 mMol) $Mn(NO)_3CO$ werden mit 200 mg (3,07 mMol) KCN in flüss. NH_3 10 Stunden auf Raumtemperatur erwärmt. Nachdem man das entstandene Gas quantitativ bestimmt hat, wird das

Lösungsmittel abgedampft, das Rohprodukt mit wenig Äthanol aufgenommen und filtriert (G4). Nach dem Abziehen des Alkohols wird mit wenigen Tropfen Äther angerieben, wobei $K_4[Mn(NO)_2(CN)_2]_2$ auskristallisiert. Zur weiteren Reinigung wird in THF aufgenommen, filtriert und das Lösungsmittel i. Hochvak. abgedampft. Setzt man $Mn(NO)_3PR_3$ als Ausgangsverbindung ein, so wird nach dem Abziehen des Ammoniaks PR_3 mit Benzol herausgewaschen. Die weitere Aufarbeitung erfolgt wie oben beschrieben. Ausbeute ca. 35 %.

cis- $K_4[Mn(NO)_2(CN)_2]_2$ (490,28) ber. K 31,90 Mn 22,41 C 9,79 N 22,64
gef. K 32,5 Mn 22,8 C 10,05 N 22,21

Gasanalyse: 28 ccm CO (1,25 mMol), entspr. 0,874 Mol/Mol $Mn(NO)_3CO$
(ber. 1 Mol)

3 ccm N_2 (0,13 mMol), entspr. 0,09 Mol/Mol $Mn(NO)_3CO$.

6) Darstellung von trans-Tetrakalium-bis(dinitrosyldicyano- manganat) $K_4[Mn(NO)_2(CN)_2]_2$

440 mg (0,9 mMol) cis- $K_4[Mn(NO)_2(CN)_2]_2$ werden in 40 ccm Äthanol in einem Einschlußrohr einige Tage auf 100° erhitzt, bis die gelbe Farbe weitgehend verschwunden ist. Nach dem Öffnen des Einschlußrohres werden die entstandenen, schwach bläulich gefärbten, asbestartig verfilzten Nadelchen auf einer Fritte gesammelt und mit Äthanol sorgfältig gewaschen. Zur weiteren Reinigung löst man in flüssigem NH_3 , filtriert erneut und dampft das Lösungsmittel ab. Spuren anhaftenden Ammoniaks lassen

sich leicht i. Hochvak. entfernen. Ausbeute ca. 80 %.

trans-K₄[Mn(NO)₂(CN)₂]₂ (490,28) ber. K 31,90 Mn 22,41 C 9,79 N 22,84
gef. K 31,7 Mn 22,6 C 10,15 N 22,1

7) Darstellung von Trikalium-dinitrosyldicyano-
manganat K₃[Mn(NO)₂(CN)₂]

Die filtrierte Lösung von 235 mg (0,48 mmol) K₄[Mn(NO)₂(CN)₂]₂ und 20,7 mg (0,53 mmol) Kalium in flüssigem NH₃ werden bei - 78° zur Reaktion gebracht. Nach dem Erwärmen des Reaktionsgemisches auf - 35 ° wird filtriert, wobei das grünliche K₃[Mn(NO)₂(CN)₂] als schwerlösliche Verbindung auf der Fritte zurückbleibt. Nach mehrmaligem Waschen mit flüss. NH₃ wird schließlich i. Hochvak. getrocknet. K₃[Mn(NO)₂(CN)₂] kann nicht analysenrein gewonnen werden; das Verhältnis K : Mn und sein IR-Spektrum sichern jedoch die Zusammensetzung der Verbindung.

Einwaage: 71,5 mg; gef. 30 mg K;

Einwaage: 94,8 mg; gef. 18,35 mg Mn;

somit ist das Atomverhältnis K : Mn = 3,05 : 1 (ber. 3,00 : 1).

8) Umsetzung von MnNO(CO)₄ mit KCN in flüssigem Ammoniak

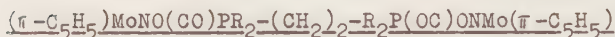
380 mg (1,93 mmol) MnNO(CO)₄ werden mit 145 mg (2,23 mmol) KCN in flüss. NH₃ 2 Tage auf Raumtemperatur erwärmt. Nach der Gasanalyse wird das NH₃ abgezogen und aus dem Rohprodukt mit Äthanol K₂[Mn(CO)₃(CN)₃] herausgelöst. Der an-

schließende wäßrige Auszug enthält KCN und $K_3[Mn(CO)_2(CN)_4]$, dessen Anion als $[Ni(phen)_3]_3[Mn(CO)_2(CN)_4]_2$ ausgefällt wird.

$K_2[Mn(CO)_3(CN)_3]$ (295,14) ber. K 26,5 Mn 18,61 C 24,4 N 14,23
gef. K 26,5 Mn 18,3 C 24,47 N 14,62

$[Ni(C_{12}H_8N_2)_3]_3[Mn(CO)_2(CN)_4]_2$ (2226,0)
ber. Ni 7,91 Mn 4,94 C 64,69 N 16,35 H 3,23
gef. Ni 7,8 Mn 4,6 C 64,34 N 16,6 H 3,62

9) Darstellung von μ -Bis(diphenylphosphin)äthan-bis(-cyclopentadienylmolybdännitrosylcarbonyl)



551 mg (2,23 mmol) $(\pi-C_5H_5)MoNO(CO)_2$ werden mit 444 mg (6,82 mmol) $R_2P-(CH_2)_2-PR_2$ 24 Stunden in 10 ccm Cyclohexan auf 80° erwärmt. Nach der Gasanalyse werden die entstandenen roten Kristalle abfiltriert, mit Cyclohexan gewaschen und i. Hochvak. getrocknet.

$Mo_2(C_5H_5)_2(NO)_2(CO)_2(P_2C_{26}H_{24})$ (835,83)
ber. Mo 22,96 P 7,41 C 54,56 N 3,35 H 4,07
gef. Mo 22,5 P 7,2 C 54,61 N 3,19 H 4,33

Gasanalyse: 47,5 ccm CO (2,12mmol), entspr. 0,95 Mol/Mol
 $(\pi-C_5H_5)MoNO(CO)_2$, (ber. 1 Mol).

10) Umsetzung von $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{MoNO}(\text{CO})_2$ mit KCN in flüssigem Ammoniak

295 mg (1,19 mMol) zweimal sublimiertes $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{MoNO}(\text{CO})_2$ werden mit 500 mg (7,7 mMol) KCN in 20 ccm flüss. NH_3 im Einschlußrohr 2 Tage auf 120° erwärmt. Nach der Gasanalyse und Abdampfen des Lösungsmittels wird das entstandene $\text{K}_4\text{C}_5\text{H}_5$ mit THF extrahiert und der Rückstand in wenig warmem Wasser gelöst. Auf Zugabe einer konzentrierten KOH-Lösung fällt beim langsamen Abkühlen $\text{K}_4[\text{Mo}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ in violetten Blättchen aus, die abfiltriert und mit Alkohol und Äther gewaschen werden.

$\text{K}_4[\text{Mo}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (448,34) ber. K 34,88 Mo 21,4 C 13,38 N 18,74
gef. K 35,5 Mo 21,1 C 13,44 N 18,21

Gasanalyse: 48 ccm CO (2,14 mMol), entspr. 1,8 Mol/Mol

$(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{MoNO}(\text{CO})_2$, (ber. 2 Mol).

11) Umsetzung von $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{NiNO}$ mit KCN in flüssigem Ammoniak

In einem Einschlußrohr werden 256 mg (1,67 mMol) $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{NiNO}$ und 327 mg (5,0 mMol) KCN in 20 ccm flüss. NH_3 etwa 8 Stunden auf Raumtemperatur erwärmt. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels wird das noch anhaftende NH_3 i. Hochvak. entfernt und das Reaktionsgemisch von $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_3\text{NO}]$ und $\text{K}_5\text{C}_5\text{H}_5$ unter N_2 im Soxhlet-Apparat mit THF extrahiert, wobei violettes $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_3\text{NO}]$ analysenrein zurückbleibt.

$K_2[Ni(CN)_3NO]$ (244,9) ber. K 31,93 Ni 23,97 C 14,7 N 22,87
gef. K 32,3 Ni 23,7 C 14,61 N 22,74

Zum Nachweis, daß sich $K_2[Ni(CN)_3NO]$ und KC_5H_5 im Verhältnis 1:1 gebildet haben, werden in einem besonderen Versuch die beiden Verbindungen wie oben beschrieben getrennt und ihre Anteile durch eine Nickel- bzw. Kaliumanalyse quantitativ bestimmt:

Einwaage: 194,2 mg

Gefunden: 32,6 mg Nickel und 21,8 mg Kalium;

es verhalten sich also $K_2[Ni(CN)_3NO] : KC_5H_5 = 0,996 : 1$
(theoretisch 1 : 1).

12) Darstellung von Dinitrosyl-dijodo-bis(triphenyl-
phosphin)-chrom $Cr(NO)_2J_2[P(C_6H_5)_3]_2$

In ein dickwandiges Einschlußrohr, das bereits 15 ccm festen Diäthyläther (-196^0) enthält, werden die jeweiligen in Tab. 9 (S. 51) angegebenen Mengen von $Cr(CO)_5J$ eingebracht und 250 ccm NO_2 -freies, absolut trockenes NO aufkondensiert. Nach dem Abschmelzen läßt man das Reaktionsgemisch auf einer Schüttelmaschine auf Raumtemperatur erwärmen, wobei sich die Farbe von dunkelblau über grün und schwarz schließlich nach dunkelrot verändert. Nach ca. 5 Stunden wird das Einschlußrohr geöffnet und das Gas, das aus einem Gemisch von CO, NO und wenig N_2 besteht, abgepumpt. Zur gasanalytischen CO-Bestimmung wird

das NO durch Zugabe von O_2 zu NO_2 oxydiert, das anschließend in konzentrierter KOH-Lösung absorbiert wird. Der überschüssige Sauerstoff wird mit einer alkalischen $Na_2S_2O_4$ -Lösung entfernt und schließlich das CO mit einer ammoniakalischen $CuCl$ -Lösung quantitativ analysiert.

Tab. 9	Einwaage $Cr(CO)_5J$		Freigesetztes CO	
	(mg)	(mmol)	(ccm)	(Mol/Mol $Cr(CO)_5J$)
	267	0,837	92	4,91
	291	0,913	101	4,94
	334	1,05	115	4,90

Nach Filtration (G4) der dunkelroten Ätherlösung wird das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen, der trockene Rückstand mit Äthanol aufgenommen und mit ca. 1g PR_3 versetzt. Die nach kurzem Erwärmen auf 60° ausfallenden glitzernden Blättchen werden unter N_2 auf einer Fritte gesammelt und 10 mal mit 10 ccm absolutem, warmen Äthanol gewaschen.

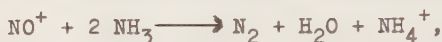
$Cr(NO)_2J_2[P(C_6H_5)_3]_2$ (889,75)

ber. Cr 5,84 J 28,53 C 48,55 N 3,15 P 6,96

gef. Cr 5,8 J 28,6 C 49,15 N 3,47 P 7,2

Zusammenfassung

Nitrosylverbindungen, wie NOHSO_4 , NOClO_4 oder $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$, die im IR-Spektrum eine für das NO^+ -Kation charakteristische N-O-Valenzschwingung zwischen 2220 bis etwa 1900 cm^{-1} aufweisen, reagieren mit flüssigem NH_3 nach dem Schema,



wobei in allen Fällen genau 1 Mol N_2/NO -Gruppe eliminiert wird.

Dagegen erfolgt bei den Umsetzungen der beiden Nitrosylcarbonyle $\text{CoNO}(\text{CO})_3$ und $\text{Fe}(\text{NO})_2(\text{CO})_2$ mit Lösungen von KCN in flüssigem NH_3 bei 120° bzw. 60° keine Eliminierung der NO-Liganden, sondern ausschließliche CO-Substitution durch CN^- unter Bildung der neuartigen Cyano-Nitrosyl-Komplexe $\text{K}_3[\text{CoNO}(\text{CN})_3]$ bzw. $\text{K}_2[\text{Fe}(\text{NO})_2(\text{CN})_2]$. Im Falle des $\text{CoNO}(\text{CO})_3$ sind auch die Zwischenstufen $\text{K}_2[\text{CoNO}(\text{CO})(\text{CN})_2]$ und $\text{K}[\text{CoNO}(\text{CO})_2\text{CN}]$ zugänglich, wenn man bei 60° in stöchiometrischen Mengen arbeitet.

Grundsätzlich andersartig als $\text{CoNO}(\text{CO})_3$ und $\text{Fe}(\text{NO})_2(\text{CO})_2$ verhalten sich die beiden Nitrosylcarbonyle des Mangans $\text{MnNO}(\text{CO})_4$ und $\text{Mn}(\text{NO})_3\text{CO}$ gegenüber KCN in flüssigem NH_3 . Während im Falle des $\text{MnNO}(\text{CO})_4$ sowohl der NO-Ligand als auch 1 bzw. 2 CO-Moleküle unter Bildung der bereits bekannten Anionen $[\text{Mn}^{\text{I}}(\text{CO})_3(\text{CN})_3]^{2-}$ und $[\text{Mn}^{\text{I}}(\text{CO})_2(\text{CN})_4]^{3-}$ substituiert werden, wird beim $\text{Mn}(\text{NO})_3\text{CO}$ das CO-Molekül freigesetzt und unter Substitution einer NO-Gruppe das zweikernige, krypton-konfigurierte Anion $[(\text{NC})_2(\text{ON})_2\text{Mn}-\text{Mn}(\text{NO})_2(\text{CN})_2]^{4-}$ gebildet.

Dieses leitet sich vom $(\text{OC})_5\text{Mn-Mn}(\text{CO})_5$ durch Ersatz der 10 CO-Moleküle durch 4 CN^- - und 4 NO-Gruppen ab. Der Beweis für die dimere Struktur mit einer Mn-Mn-Bindung konnte durch den Diamagnetismus, das IR-Spektrum, die cis-trans-Umlagerung der CN^- - bzw. NO^+ -Liganden und die Reduktion zum diamagnetischen $[\text{Mn}(\text{NO})_2(\text{CN})_2]^{3-}$ -Anion erbracht werden, das mit dem $[\text{Fe}(\text{NO})_2(\text{CN})_2]^{2-}$ -Ion isoelektronisch ist.

Weitere Untersuchungen haben die Reaktionsweisen von π -Cyclopentadienyl-molybdän-nitrosyl-dicarbonyl $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{MoNO}(\text{CO})_2$ und η -Cyclopentadienyl-nickel-nitrosyl $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{NiNO}$ mit KCN in flüssigem NH_3 zum Gegenstand. In beiden Fällen wird der π -gebundene C_5H_5 -Rest als ionogenes KC_5H_5 abgespalten und die auf grundsätzlich anderen Wegen dargestellten diamagnetischen Nitrosylkomplexe $\text{K}_4[\text{Mo}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_3\text{NO}]$ erhalten.

Schließlich wird noch gezeigt, daß bei der Umsetzung des paramagnetischen $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{J}$ mit NO sämtliche 5 CO-Gruppen freigesetzt werden, wobei mit $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ der diamagnetische, oktaedrische Nitrosylkomplex $\text{Cr}(\text{NO})_2\text{J}_2[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$ mit cis-ständigen NO-Gruppen und kovalent gebundenem Halogen isoliert werden konnte.

Die Strukturen und Bindungsverhältnisse der neu dargestellten Verbindungen werden anhand der IR-Spektren und zum Teil auch anhand der Kraftkonstanten diskutiert.

Lebenslauf

Hermann Schindler

geboren am 8. Februar 1940 in Herzogenaurach/Krs. Höchststadt
als Sohn des Oberfeldwebels Georg Schindler
und seiner Ehefrau Babette, geb. Mörsberger.

Seit März 1966 verheiratet

Schulbildung und Studium:

1946 - 1950 Volksschule in Erlangen

1950 - 1959 Ohm-Oberrealschule in Erlangen, Reife-
zeugnis dieser Schule vom Juli 1959.

Nach dem Pflichtwehrdienst (1959 - 1960) vom Winter-
semester 1960 ab Studium der Chemie an der Universität
Erlangen-Nürnberg

Diplomchemiker-Vorexamen am 3. Dezember 1962

Diplomchemiker-Hauptexamen am 1. August 1965

Thema: „Zur Kenntnis der Reaktionsweisen von Kobalt-
nitrosylcarbonyl in flüssigem Ammoniak.“

Vom 1. Dezember 1964 bis 31. Dezember 1966 studentische bzw.
wissenschaftliche Hilfskraft, seit 1. Januar 1967 Verwalter
der Dienstgeschäfte eines wissenschaftlichen Assistenten
am Institut für Anorganische Chemie II der Universität
Erlangen-Nürnberg.

Offsetdruck - Fotodruck

Josef Hogl

8520 Erlangen, Hauptstr. 109, (Nähe Martin-Luther-Platz.) Tel. 22990

Offsetdruck-Fotodruck

J. Hogl, 852 Erlangen, Hauptstr. 109, (Nähe Martin-Luther-Platz) Tel. 22990
